

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. September 2004 (10.09.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/076718 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C23C 22/68,
22/50, 22/53, 22/83, C09D 5/08

(74) Anwalt: UPPENA, Franz; C/o Dynamit Nobel Aktiengesellschaft, Patente, Marken & Lizenzen, 53839 Troisdorf (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/001830

(22) Internationales Anmeldedatum:
25. Februar 2004 (25.02.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 08 237.9 25. Februar 2003 (25.02.2003) DE
103 32 744.4 17. Juli 2003 (17.07.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): CHEMETALL GMBH [DE/DE]; Trakehner Strasse
3, 60487 Frankfurt Am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WALTER, Manfred
[DE/DE]; Krummwiese 15, 63589 Linsengericht (DE).
SCHÖNE, Axel [DE/DE]; Am Hang 15, 61130 Nidderau
(DE). JUNG, Christian [DE/DE]; Pfarrer-Schober-Ring
4, 96173 Oberhaid (DE). BROWN, Kevin [GB/GB]; 28
Greenfield Avenue, Spinney Hill, Northampton NN3 2AA
(GB). KOLBERG, Thomas [DE/DE]; Veilchenweg 7,
64646 Heppenheim (DE). KLIEHM, Norbert [DE/DE];
Parkstrasse 9, 63674 Altenstadt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR COATING METALLIC SURFACES WITH A MIXTURE CONTAINING AT LEAST TWO SILANES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR BESCHICHTUNG VON METALLISCHEN OBERFLÄCHEN MIT EINEM GEMISCH
ENTHALTEND MINDESTENS ZWEI SILANE

(57) Abstract: The invention relates to a method for coating a metallic surface with an aqueous composition, which contains, if
necessary, an organic solvent as well as other constituents, for pretreating before applying another coating or for treating said metallic
surface. The method is characterized in that the composition contains, in addition to water: a) at least one hydrolyzable and/or at least
partially hydrolyzed fluorine-free silane, and; b) at least one hydrolyzable and/or at least partially hydrolyzed fluorine-containing
silane. The silanes are water-soluble in the composition or are water-soluble, in particular, due to (additional) hydrolysis reactions
and/or chemical reactions before application to the metallic surface. The invention also relates to corresponding compositions.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung einer metallischen Oberfläche mit einer wässeri-
gen, gegebenenfalls auch organisches Löse-mittel und andere Komponenten enthaltenden Zusammensetzung zur Vor-behandlung
vor einer weiteren Beschichtung oder zur Behandlung, das da-durch gekennzeichnet ist, dass die Zusammensetzung neben Wasser a)
mindestens ein hydrolisierbares oder/und zumindest teilweise hydro-lysiertes Fluor-freies Silan und b) mindestens ein hydrolisier-
bares oder/und zumindest teilweise hydro-lysiertes Fluor-haltiges Silan enthält, wobei die Silane in der Zusammensetzung wasser-
löslich sind oder insbe-sondere aufgrund von (weiteren) Hydrolyse- oder/und chemischen Reaktio-nen vor dem Auftragen auf die
metallische Oberfläche wasserlöslich werden sowie entsprechende Zusammensetzungen.

WO 2004/076718 A1

**Verfahren zur Beschichtung von metallischen Oberflächen mit einem
Gemisch enthaltend mindestens zwei Silane**

- Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung von metallischen Oberflächen mit einer mindestens ein Fluor-freies Silan sowie mindestens
- 5 ein Fluor-haltiges Silan und gegebenenfalls organischen Filmbildner oder/und weitere Komponenten enthaltenden wässrigen Zusammensetzung. Ferner betrifft die Erfindung entsprechende wässrige Zusammensetzungen sowie die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren beschichteten Substrate.
- 10 Die bislang am häufigsten eingesetzten Verfahren zur Oberflächenbehandlung bzw. Vorbehandlung vor der Lackierung von Metallen, insbesondere von Metallband, basieren auf dem Einsatz von Chrom(VI)-Verbindungen zusammen mit diversen Zusatzstoffen. Aufgrund der toxikologischen und ökologischen Risiken, die derartige Verfahren mit sich bringen und darüber hin-
- 15 aus aufgrund der absehbaren gesetzlichen Einschränkungen bezüglich der Anwendung von Chromat-haltigen Verfahren wird schon seit längerer Zeit nach Alternativen zu diesen Verfahren auf allen Gebieten der Metalloberflächenbehandlung gesucht.
- Der Einsatz von Silanen in wässrigen Zusammensetzungen zur Herstellung
- 20 von Siloxan-reichen korrosionsschützenden Beschichtungen ist grundsätzlich bekannt. Diese Beschichtungen haben sich bewährt, jedoch sind die Verfahren zur Beschichtung mit einer vorwiegend Silan enthaltenden wässrigen Zusammensetzung teilweise schwierig anzuwenden. Nicht immer wird diese Beschichtung mit optimalen Eigenschaften ausgebildet. Außerdem
- 25 kann es Probleme geben, die sehr dünnen transparenten Silanbeschichtungen auf dem metallischen Untergrund sowie deren Fehlstellen mit bloßem Auge oder mit optischen Hilfsmitteln ausreichend charakterisieren zu können. Der Korrosionsschutz und die Lackhaftung der gebildeten Siloxan-

reichen Beschichtungen sind oft, aber nicht immer hoch und teilweise auch bei geeigneter Applikation für bestimmte Anwendungen nicht ausreichend hoch.

Bei der Gestaltung Silan-haltiger wässriger Zusammensetzungen hat sich
5 außerdem eine kleine bzw. große Zugabemenge an mindestens einer Komponente ausgewählt aus der Gruppe von Monomeren, Oligomeren und Polymeren bewährt. Bei derartigen Zusammensetzungen ist die Art und Menge der Silan-Zugabe teilweise von entscheidender Bedeutung für den Erfolg. Üblicherweise sind jedoch die Zugabemengen an Silan hierzu vergleichs-
10 weise gering - meistens nur bis zu 5 Gew.-% - und wirken dann als „coupling agent“, wobei die haftvermittelnde Wirkung insbesondere zwischen metallischem Substrat und Lack und ggf. zwischen Pigment und organischen Lackbestandteilen vorherrschen sollte, aber untergeordnet teilweise auch eine geringe vernetzende Wirkung auftreten kann. Vorwiegend werden Silan-
15 Zusätze zu thermisch härtbaren Harzsystemen zugegeben.

Darüber hinaus sind auch Harzgemische bekannt, bei denen Harze mit anorganischen Säuren abgemischt werden, um auf diese Weise auch einen Beizangriff und somit einen besseren Kontakt der Harzschicht direkt mit der metallischen Oberfläche zu erzielen. Diese Zusammensetzungen haben den
20 Nachteil, dass aufgrund des Beizangriffes während des Kontaktierens der Behandlungsflüssigkeit (Dispersion) zum Substrat eine Kontamination eintritt. Dies führt zur Anreicherung von Metallen in der Behandlungsflüssigkeit und dadurch bedingt zur permanenten Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Behandlungsflüssigkeit, wodurch der Korrosionsschutz
25 signifikant beeinträchtigt wird. Diese Metalle werden durch den Beizangriff aus der metallischen Oberfläche der zu behandelnden Substrate herausgelöst.

WO 00/46310 lehrt ein Verfahren zur Beschichtung von metallischen Oberflächen mit einer flüssigen Zusammensetzung, die ein hydrolysiertes Amino-

silan und ein hydrolysiertes Multi-silyl-funktionelles Silan, aber kein Fluorhaltiges Silan enthält.

- DE-A1-101 49 148 beschreibt wässrige Beschichtungszusammensetzungen auf Basis von organischem Filmbildner, feinen anorganischen Partikeln
5 sowie Gleitmittel oder/und organischem Korrosionsinhibitor, die trotz Abwesenheit von Chromverbindungen hervorragende Ergebnisse der Korrosionsbeständigkeit, Haftfestigkeit und Umformbarkeit unter anderem auf Galvalume®-Stahlblechen erbrachten, aber trotzdem noch eine unzureichende Korrosionsbeständigkeit eines organischen Films von etwa 1 µm Schichtdicke
10 auf feuerverzinkten, elektrolytisch verzinkten oder Galfan®-beschichteten metallischen Bändern zeigten, also auf metallischen Oberflächen, die schwierig vor Korrosion zu schützen sind. Die Zusammensetzungen, ihre Bestandteile sowie die Eigenschaften der Rohstoffe und Beschichtungen dieser Publikation werden ausdrücklich in diese Anmeldung einbezogen.
- 15 Der Gegenstand der deutschen Patentanmeldung DE 103 08 237 vom 25.02.2003 zu ähnlich zusammengesetzten Zusammensetzungen und zu entsprechenden Verfahren der Beschichtung von metallischen Oberflächen wird bezüglich der Rohstoffe und ihrer Eigenschaften, des Ansetzens der Zusammensetzungen bzw. des Hydrolysierens der Silane, der Zusammen-
20 setzungen wie Konzentrate und Bädern und ihrer Eigenschaften, der Wirkungen, der Ausbildung der Beschichtungen wie z.B. der Trocknung, der Verfilmung und der Härtung, der Zusammensetzungen und der Eigenschaften der ausgebildeten Beschichtungen sowie der Verfahrensvarianten explizit einbezogen.
- 25 Aufgabe der Erfindung ist es, die Nachteile des Standes der Technik zu überwinden und insbesondere ein Verfahren zur Beschichtung von metallischen Oberflächen vorzuschlagen, das für die Beschichtung von Teilen und für die Beschichtung von metallischen Bändern bei hohen Beschichtungsgeschwindigkeiten geeignet ist, das weitgehend oder gänzlich frei von

Chrom(VI)-Verbindungen anwendbar ist und das möglichst einfach groß-technisch einsetzbar ist.

Es wurde überraschend gefunden, dass bereits mit einer vergleichsweise geringen Zugabemenge an einem Fluor-haltigen Silan zu einer wässrigen
5 Zusammensetzung Beschichtungen hergestellt werden können, die deutlich hydrophober und korrosionsbeständiger sind als vergleichbare Beschichtungen ohne den Zusatz an Fluor-haltigem Silan, ohne dass die Wasserlöslichkeit der Zusammensetzung und ohne dass die Stabilität der Zusammensetzung dadurch wesentlich beeinträchtigt wurde. Denn normalerweise würde
10 man erwarten, dass die hydrophobere Zusammensetzung auch zu einer deutlichen Beeinträchtigung der Wasserlöslichkeit führen würde.

Die Aufgabe wird gelöst mit einem Verfahren zur Beschichtung einer metallischen Oberfläche, insbesondere von Aluminium, Eisen, Kupfer, Magnesium,
15 Nickel, Titan, Zinn, Zink oder Aluminium, Eisen, Kupfer, Magnesium, Nickel, Titan, Zinn oder/und Zink enthaltenden Legierungen, mit einer wässrigen, gegebenenfalls auch organisches Lösemittel und andere Komponenten enthaltenden Zusammensetzung, die weitgehend oder gänzlich von Chrom(VI)-Verbindungen frei ist, zur Vorbehandlung vor einer weiteren Beschichtung
20 oder zur Behandlung, bei der der zu beschichtende Körper ggf. - insbesondere ein Band oder Bandabschnitt - nach der Beschichtung umgeformt wird, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Zusammensetzung neben Wasser

- a) mindestens ein hydrolisierbares oder/und zumindest teilweise hydrolysiertes Fluor-freies Silan und
- 25 b) mindestens ein hydrolisierbares oder/und zumindest teilweise hydrolysiertes Fluor-haltiges Silan enthält,

wobei die Silane in der Zusammensetzung wasserlöslich sind oder insbesondere aufgrund von (weiteren) Hydrolyse- oder/und chemischen Reaktionen vor dem Auftragen auf die metallische Oberfläche wasserlöslich werden,

- 5 wobei die saubere, gebeizte, gereinigte oder/und vorbehandelte metallische Oberfläche mit der wässrigen Zusammensetzung in Kontakt gebracht und ein Film auf der metallischen Oberfläche ausgebildet wird, der anschließend getrocknet wird und ggf. zusätzlich ausgehärtet wird,

- 10 wobei der getrocknete und ggf. auch ausgehärtete Film eine Schichtdicke im Bereich von 0,001 bis 10 µm aufweist, bestimmt durch Ablösen einer definierten Fläche des gehärteten Films und Auswiegen oder durch Bestimmung des Siliciumgehalts der Beschichtung z.B. mit Röntgenfluoreszenzanalyse und entsprechende Umrechnung.

Die Aufgabe wird auch gelöst durch wässrige Zusammensetzungen entsprechend Anspruch 26.

- 15 Die Unteransprüche gestalten das Verfahren weiter aus. Verwendungen können Anspruch 27 und Anspruch 28 entnommen werden.

- 20 Das Silan wird in dieser Anmeldung durch den dominierenden Bestandteil der in der Regel kommerziell erhältlichen Produkte charakterisiert. Die in der wässrigen Zusammensetzung (Konzentrat bzw. Bad) enthaltenen Silane sind Monomere, Oligomere, Polymere, Copolymere oder/und Reaktionsprodukte mit weiteren Komponenten aufgrund Hydrolysereaktionen, Kondensationsreaktionen oder/und weiteren Reaktionen. Die Reaktionen erfolgen vor allem in der Lösung, beim Trocknen bzw. gegebenenfalls Härten der Beschichtung. Der Begriff „Silan“ wird hierbei für Silane, Silanole, Siloxane, 25 Polysiloxane und deren Reaktionsprodukte bzw. Derivate benutzt, die oft „Silan“-Gemische sind. Aufgrund der oft sehr komplexen chemischen Reaktionen, die hierbei auftreten, und sehr aufwendiger Analysen und Arbeiten

können die jeweiligen weiteren Silane bzw. sonstigen Reaktionsprodukte nicht angegeben werden.

- Die Silane im Sinne dieser Anmeldung werden als wasserlöslich angesehen, wenn sie summarisch bei Raumtemperatur in der Silane enthaltenden Zusammensetzung eine Löslichkeit in Wasser von mindestens 0,05 g/L, vorzugsweise von mindestens 0,1 g/L, besonders bevorzugt von mindestens 0,2 g/L oder von mindestens 0,3 g/L aufweisen. Das bedingt nicht, dass jedes einzelne dieser Silane diese Mindestlöslichkeit aufweisen muß, sondern dass diese Mindestwerte durchschnittlich erzielt werden.
- 5
- 10 Vorzugsweise ist in der wässrigen Zusammensetzung mindestens ein Silan enthalten ausgewählt aus den Fluor-freien Silanen: Aus jeweils mindestens einem Acyloxysilan, einem Alkoxysilan, einem Silan mit mindestens einer Aminogruppe wie einem Aminoalkylsilan, einem Silan mit mindestens einer Bernsteinsäuregruppe oder/und Bernsteinsäureanhydridgruppe, einem Bis-
- 15 Silyl-Silan, einem Silan mit mindestens einer Epoxygruppe wie einem Glycidoxysilan, einem (Meth)acrylato-Silan, einem Multi-Silyl-Silan, einem Ureidosilan, einem Vinylsilan oder/und mindestens einem Silanol oder/und mindestens einem Siloxan bzw. Polysiloxan von chemisch entsprechender Zusammensetzung wie die zuvor genannten Silane. Es enthält mindestens ein
- 20 Silan oder/und (jeweils) mindestens ein monomeres, dimeres, oligomeres oder/und polymeres Silanol oder/und (jeweils) mindestens ein monomeres, dimeres, oligomeres oder/und polymeres Siloxan, wobei Oligomere hierbei auch schon Trimere umfassen sollen.

- Insbesondere ist hierin mindestens ein Fluor-freies Silan enthalten ausgewählt aus der Gruppe von oder auf Basis von
- 25

Glycidoxyalkyltrialkoxysilan,
Methacryloxyalkyltrialkoxysilan,
(Trialkoxysilyl)alkylbernsteinsäuresilan,

- 5 Aminoalkylaminoalkylalkyldialkoxysilan,
 (Epoxy cycloalkyl)alkyltrialkoxysilan,
 Bis-(trialkoxysilylalkyl)amin,
 Bis-(trialkoxysilyl)ethan,
 (Epoxyalkyl)trialkoxysilan,
 Aminoalkyltrialkoxysilan,
 Ureidoalkyltrialkoxysilan,
 N-(trialkoxysilylalkyl)alkylendiamin,
 N-(aminoalkyl)aminoalkyltrialkoxysilan,
 10 N-(trialkoxysilylalkyl)dialkylentriamin,
 Poly(aminoalkyl)alkyldialkoxysilan,
 Tris(trialkoxysilyl)alkylisocyanurat,
 Ureidoalkyltrialkoxysilan und
 Acetoxysilan.
- 15 Besonders bevorzugt ist hierin mindestens ein Silan enthalten ist ausgewählt
 aus der Gruppe von oder auf Basis von
- 20 3-Glycidoxypropyltriethoxysilan,
 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan,
 3-Methacryloxypropyltriethoxysilan,
 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan,
 3-(Triethoxysilyl)propylbernsteinsäuresilan,
 Aminoethylaminopropylmethyldiethoxysilan,
 Aminoethylaminopropylmethyldimethoxysilan,
 Beta-(3,4-Epoxy cyclohexyl)ethyltriethoxysilan,
 25 Beta-(3,4-Epoxy cyclohexyl)ethyltrimethoxysilan,
 Beta-(3,4-Epoxy cyclohexyl)methyltriethoxysilan,
 Beta-(3,4-Epoxy cyclohexyl)methyltrimethoxysilan,
 Gamma-(3,4-Epoxy cyclohexyl)propyltriethoxysilan,
 Gamma- (3,4-Epoxy cyclohexyl)propyltrimethoxysilan,

- Bis(triethoxysilylpropyl)amin,
 Bis(trimethoxysilylpropyl)amin,
 (3,4-Epoxybutyl)triethoxysilan,
 (3,4-Epoxybutyl)trimethoxysilan,
 5 Gamma-Aminopropyltriethoxysilan,
 Gamma-Aminopropyltrimethoxysilan,
 Gamma-Ureidopropyltrialkoxysilan,
 N-(3-(trimethoxysilyl)propyl)ethylendiamin,
 N-beta-(aminoethyl)-gamma-aminopropyltriethoxysilan,
 10 N-beta-(aminoethyl)-gamma-aminopropyltrimethoxysilan,
 N-(gamma-triethoxysilylpropyl)diethylentriamin,
 N-(gamma-trimethoxysilylpropyl)diethylentriamin,
 N-(gamma-triethoxysilylpropyl)dimethylentriamin,
 N-(gamma-trimethoxysilylpropyl)dimethylentriamin,
 15 Poly(aminoalkyl)ethyldialkoxysilan,
 Poly(aminoalkyl)methyldialkoxysilan,
 Tris(3-(triethoxysilyl)propyl)isocyanurat
 Tris(3-(trimethoxysilyl)propyl)isocyanurat und
 Vinyltriacetoxysilan.
- 20 Vorzugsweise ist in der wässrigen Zusammensetzung mindestens ein Silan
 enthalten ausgewählt aus den Fluor-haltigen Silanen: Aus jeweils minde-
 stens einem Acyloxysilan, einem Alkoxysilan, einem Silan mit mindestens
 einer Aminogruppe wie einem Aminoalkylsilan, einem Silan mit mindestens
 einer Bernsteinsäuregruppe oder/und Bernsteinsäureanhydridgruppe, einem
 25 Bis-Silyl-Silan, einem Silan mit mindestens einer Epoxygruppe wie einem
 Glycidoxysilan, einem (Meth)acrylato-Silan, einem Multi-Silyl-Silan, einem
 Ureidosilan, einem Vinylsilan oder/und mindestens einem Silanol oder/und
 mindestens einem Siloxan bzw. Polysiloxan von chemisch entsprechender
 Zusammensetzung wie die zuvor genannten Silane, das jeweils mindestens
 30 eine Gruppe mit einem oder mit mindestens einem Fluoratom enthält.

- Insbesondere enthält die wässrige Zusammensetzung mindestens ein Fluoralkoxyalkylsilan, mindestens ein mono-, di- oder trifunktionelles Fluorsilan, mindestens ein Mono-, Bis- oder Tris-Fluorsilan, mindestens ein Fluorsilan auf Basis Ethoxysilan oder/und auf Basis Methoxysilan oder/und mindestens ein Fluorsilan mit mindestens einer funktionellen Gruppe wie z.B. einer Aminogruppe insbesondere als Cokondensat, wie z.B. ein Fluoralkyldialkoxysilan, ein Fluoraminoalkylpropyltrialkoxysilan, ein Fluormethansulfonat, ein Fluorpropylalkyldialkoxysilan, ein Triphenylfluorsilan, ein Trialkoxylfluorsilan, ein Trialkylfluorsilan oder/und ein Tridecafluorooctyltrialkoxysilan.
- 5
- 10 Besonders bevorzugt enthält die Zusammensetzung mindestens ein Silan, das mindestens zwei Aminogruppen sowie mindestens eine Ethyl- oder/und mindestens eine Methylgruppe enthält.

- Vorzugsweise beträgt der Gehalt an allen Silanen a) und b) einschließlich der gegebenenfalls mit anderen Komponenten gebildeten Reaktionsprodukte zusammen 0,01 bis 100 g/L in einem Konzentrat bzw. 0,002 bis 12 g/L in einem Bad. Bei einem Konzentrat liegt dieser Gehalt besonders bevorzugt im Bereich von 0,05 bis 80 g/L, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 60 g/L, insbesondere etwa bei 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 20, 22,5, 25, 27,5, 30, 35, 40, 45, 50 oder 55 g/L. Bei einem Bad liegt dieser Gehalt besonders bevorzugt im Bereich von 0,005 bis 5 g/L, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,01 bis 3 g/L, insbesondere etwa bei 0,05, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1,0, 1,1, 1,2, 1,3, 1,4, 1,5, 1,6, 1,7, 1,8, 2,0, 2,25, 2,5 oder 2,75 g/L. Die Verdünnung des Konzentrats, die üblicherweise mit Wasser und nur vereinzelt mit einem Gemisch aus Wasser und mindestens einem organischen Lösemittel erfolgt, kann insbesondere um den Faktor 1,5 bis 30 erfolgen, häufig um den Faktor 2 bis 20, insbesondere um den Faktor 3 bis 12.
- 15
- 20
- 25

Vorzugsweise liegt das Mengenverhältnis von a) zu b) jeweils im Bereich von 1 : 0,01 bis 1 : 4, besonders bevorzugt im Mengenverhältnis von 1 : 0,03

bis 1 : 3, ganz besonders bevorzugt im Mengenverhältnis von 1 : 0,05 bis 1 : 2,5 insbesondere bei jeweils mindestens 1 : 0,08, 1 : 0,12, 1 : 0,16, 1 : 0,2, 1 : 0,25, 1 : 0,3, 1 : 0,35, 1 : 0,4, 1 : 0,45 oder 1 : 0,5 bzw. insbesondere bei jeweils bis zu 1 : 2,5, 1 : 2,2, 1 : 2, 1 : 1,8, 1 : 1,6, 1 : 1,4, 1 : 1,2, 1 : 1,1, 1 : 1, 1 : 0,9, 1 : 0,8, 1 : 0,7 oder 1 : 0,6. Das jeweilige Optimum dieses Mengenverhältnisses kann jedoch schwanken, je nachdem welche Silane a) und b) eingesetzt werden und wie diese hydrolysiert werden.

Vorzugsweise wird eine wässrige Zusammensetzung danach ausgewählt, dass mehr als 60 Gew.-%, insbesondere mehr als 80 Gew.-% der Silane eine gute Wasserlöslichkeit aufweisen und dass die hiermit hergestellte Zusammensetzung als Konzentrat oder als Bad eine gute Stabilität für die Zeit der Verarbeitung aufweist. Diese Verarbeitungszeit kann je nach Anforderungen zwischen 2 Stunden und 6 Monaten variieren. Die gute Stabilität bedeutet dabei, dass die Zusammensetzung möglichst keine oder nur geringfügige Ausfällungen und möglichst keine oder nur geringfügige chemische oder/und physikalische Veränderungen erfährt. Die im wesentlichen aus Silanen und Lösemitteln bestehende Zusammensetzung ist vorzugsweise klar. Hierbei ist bevorzugt, solche Silane und solche Reaktionen und Verfahrensschritte auszuwählen, dass die hierbei aus den Silanen entstehenden Verbindungen in stärkerem Ausmaße, insbesondere vorwiegend oder sogar weitgehend Strukturen annehmen, die als Leiter-Strukturen anzusehen sind.

Es kann besonders bevorzugt sein, mindestens zwei unterschiedliche Fluorfreie Silane, gegebenenfalls sogar drei oder vier unterschiedliche Fluorfreie Silane der wässrigen Zusammensetzung zuzusetzen. Unter den vielen möglichen Kombinationen ist es besonders bevorzugt, eine Kombination aus mindestens einem funktionellen Trialkoxysilan und mindestens einem Bis-Trialkoxysilan, aus mindestens einem Aminosilan und mindestens einem Bis-Trialkoxysilan, aus mindestens einem Bis-Trialkoxysilan und aus mindestens einem Vinylsilan, aus mindestens einem Bis-Trialkoxysilan und aus

mindestens einem Ureidosilan, aus mindestens einem Vinylsilan und aus mindestens einem Bis-Trialkoxysilylpropylsilan einzusetzen, aus mindestens einem Aminoalkylsilan und aus mindestens einem Bis-Trialkoxysilylpropylsilan, aus mindestens einem Bis-Trialkoxysilylpropyltetrasulphan und aus mindestens einem Bis-Trialkoxysilylpropylsilan, aus mindestens einem Fluor-freien Silan mit Cyanato- oder/und Epoxy-Gruppen mit einem hierzu unterschiedlichen Fluor-freien Silan und gegebenenfalls unter Zusatz von zusätzlich mindestens einem Ureido-, mindestens einem Multi-Silyl-Silan, mindestens einem Bis-Trialkoxysilylpropyltetrasulphan oder/und mindestens einem weiteren Trialkoxysilan zu einer dieser Kombinationen.

Es kann auch besonders bevorzugt sein, mindestens zwei unterschiedliche Fluor-haltige Silane, gegebenenfalls sogar drei oder vier unterschiedliche Fluor-haltige Silane der wässrigen Zusammensetzung zuzusetzen.

Besonders bevorzugt ist eine Kombination aus jeweils mindestens einem Organosilan, einem organofunktionellen Silan und einem Fluor-Silan, insbesondere aus jeweils mindestens einem Aminosilan, einem Multi-Silyl-Silan und einem Fluor-Silan.

Es kann vorteilhaft sein, die einzelnen Silane, soweit sie nicht bereits ausreichend hydrolysiert sind, erst einzeln zu hydrolysieren, gegebenenfalls einzeln zu lagern und dann der Zusammensetzung zuzugeben. Gegebenenfalls werden während der Zeit der Hydrolyse auch chemische bzw. Kondensationsreaktionen ablaufen. Aber auch danach können gegebenenfalls bei der Lagerung, aber teilweise auch noch nach Zugabe zu der Zusammensetzung im Konzentrat oder Bad noch die Hydrolyse oder/und die chemischen bzw. Kondensationsreaktionen weiter ablaufen.

Die wässrige Zusammensetzung, die in dieser Anmeldung als Lösung bezeichnet wird, muß keine Lösung im strengen Sinne sein, zumal nur durch zusätzliche Untersuchungen oft ermittelt werden kann, ob es sich um echte

Lösungen handelt. Insbesondere kann die wässrige Zusammensetzung auch eine Suspension oder/und Emulsion sein, vor allem, wenn auch Partikel, insbesondere anorganische Partikel, zugesetzt werden.

Die wässrige Zusammensetzung enthält als Lösemittel mindestens Wasser, wobei der Gehalt an Wasser in einem Lösemittelgemisch bei einem Konzentrat größer als 50 Gew.-% und bei einer Badzusammensetzung größer als 75 Gew.-% ist. Vorzugsweise beträgt der Gehalt an Wasser im Lösemittelgemisch bei einem Konzentrat mindestens 60 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 70 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 80 Gew.-%, insbesondere mindestens 90 Gew.-%. Vorzugsweise beträgt der Gehalt an Wasser im Lösemittelgemisch bei einer Badzusammensetzung mindestens 80 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 85 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-%, insbesondere mindestens 95 Gew.-%. Der Gehalt an weiteren Lösemitteln neben Wasser, also insbesondere an organischen Lösemitteln wie z.B. Ethanol, Methanol, Propanol oder/und Isopropanol kann dabei einerseits dem Konzentrat bzw. dem Bad zugesetzt werden oder/und im Konzentrat bzw. Bad durch chemische Reaktionen gebildet werden. Aus Gründen des Umweltschutzes ist es jedoch bevorzugt, den Gehalt an organischen Lösemitteln möglichst gering zu halten. Aus verarbeitungstechnischen Gründen ist ein gewisser oder geringer Gehalt an organischen Lösemitteln manchmal bevorzugt, aufgrund chemischer Reaktionen jedoch teilweise unvermeidbar ist, soweit das organische Lösemittel danach nicht künstlich entzogen wird.

Die wässrige Zusammensetzung enthält nicht mehr als 0,2 g/L Chrom, vorzugsweise nicht mehr als 0,1 g/L Chrom, besonders bevorzugt nicht mehr als 0,02 g/L Chrom, wobei der Chromgehalt insbesondere von Einschleppungen bzw. aus Ätzprozessen an Chrom-haltigen Legierungen bzw. Verchromungen herrühren kann. Vorzugsweise sind auch keine Gehalte an

weiteren Schwermetallen außer Eisen, Mangan und Zink insgesamt größer als 0,8 g/L enthalten.

- In einer ersten besonders bevorzugten Ausführungsvariante dieser Erfindung enthält die wässrige Zusammensetzung die Silane a) und b), Wasser und gegebenenfalls mindestens ein organisches Lösemittel wie z.B. Methanol, Ethanol, Isopropanol oder/und Propanol, mindestens ein alkalisches Mittel wie z.B. Ammoniak, mindestens ein saures Mittel wie z.B. Essigsäure oder/und Eisessig, mindestens ein Tensid zur Verringerung der Oberflächenspannung und zur gleichmäßigeren und sichereren Beschichtung der metallischen Oberfläche wie z.B. mindestens ein nichtionisches, mindestens ein anionisches, mindestens ein kationisches oder/und mindestens ein amphoter Tensid oder/und mindestens ein Additiv wie z.B. mindestens ein Konservierungsmittel oder/und mindestens ein Biozid.
- 5
- 10
- 15
- 20
- Vorzugsweise weisen die Badzusammensetzungen der vorwiegend Silane enthaltenden wässrigen Zusammensetzungen einen Wassergehalt im Bereich von 80 bis 99,9 Gew.-% auf, vorzugsweise im Bereich von 90 bis 99,8 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 94 bis 99,7 Gew.-%, vor allem im Bereich von 96 bis 99,6 Gew.-%, insbesondere von etwa 91, 91,5, 92, 92,5, 93, 93,5, 94, 94,5, 95, 95,5, 96, 96,5, 97, 97,5, 97,9, 98,2, 98,5, 98,8, 99,1 oder 99,4 Gew.-%.

- Die Gehalte an weiteren Komponenten außer Silanen und Lösemitteln im Bad betragen üblicherweise nicht mehr als insgesamt 5 g/L, vorzugsweise nicht mehr als insgesamt 3 g/L, besonders bevorzugt nicht mehr als 1,5 g/L, können aber im Konzentrat entsprechend höher liegen.
- 25

In einer zweiten und einer dritten besonders bevorzugten Ausführungsvariante dieser Erfindung ist den Zusammensetzungen der ersten besonders bevorzugten Ausführungsvariante zusätzlich noch mindestens eine Komponente ausgewählt aus den folgenden elf Komponenten zugesetzt:

- 5 c) Metallchelate,
- d) Monomer, Oligomer, Polymer oder/und Copolymer,
- e) ausgewählt aus mindestens einer der folgenden Komponenten
 - e₁) mindestens einer anorganischen Verbindung in Partikelform mit
 - einem mittleren Partikeldurchmesser gemessen an einem
 - 10 Rasterelektronenmikroskop im Bereich von 0,005 bis zu 0,3 µm
 - Durchmesser,
 - e₂) mindestens einem Gleitmittel,
 - e₃) mindestens einem organischen Korrosionsinhibitor,
 - e₄) mindestens ein Korrosionsschutzpigment,
 - 15 e₅) mindestens einem Mittel zur Neutralisation oder/und zur steri-
 - schen Stabilisation der Kunstharze,
 - e₆) mindestens ein organisches Lösemittel,
 - e₇) mindestens ein Siloxan,
 - e₈) mindestens einen langkettigen Alkohol und
 - 20 e₉) mindestens ein Tensid.

Besonders bevorzugt sind Mengen an Chelat(en) jeweils einschließlich der hieraus entstehenden Reaktionsprodukte von 0,01 bis 15 Gew.-% bezogen auf den Feststoffgehalt der Badzusammensetzung, besonders bevorzugt

25 jeweils unabhängig voneinander Mengen von 0,03 bis 11 Gew.-%, insbesondere etwa jeweils unabhängig voneinander Mengen von 0,05, 0,1, 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 3,5, 4, 4,5, 5, 5,5, 6, 6,5, 7, 7,5, 8, 8,5, 9, 9,5, 10 oder 10,5 Gew.-%.

- Vorzugsweise wird mindestens ein Silan ausgewählt, das mit Wasser kompatibel ist, d.h. dass das mindestens eine Silan bzw. ggf. seine Hydrolyse- und Kondensationsprodukte störungsfrei mit den Komponenten der wässrigen Zusammensetzung mischbar sind und über mehrere Wochen dauerhaft
- 5 bar sind und dass es einen fehlerfreien Naßfilm und Trockenfilm auszubilden gestattet, der insbesondere geschlossen, gleichmäßig und frei von Kratern ist. Insbesondere wird mindestens ein Silan ausgewählt, das eine hohe Korrosionsbeständigkeit insbesondere in Kombination mit dem ausgewählten mindestens einen Chelat ermöglicht.
- 10 Vorzugsweise wird mindestens ein Chelat ausgewählt, das sich über mehrere Tage oder Wochen stabil in wässrigen Dispersionen in Gegenwart der übrigen Komponenten der wässrigen Zusammensetzung verhält und das eine hohe Korrosionsbeständigkeit ermöglicht. Außerdem ist es vorteilhaft, wenn sowohl das mindestens eine Silan, als auch das mindestens eine
- 15 Chelat einerseits mit der vorgesehenen metallischen Oberfläche, die hiermit kontaktiert werden soll, chemisch anbinden kann und ggf. ebenfalls zu dem nachträglich aufzubringenden Lack chemisch anbinden kann. Das mindestens eine Metallchelate ist insbesondere eines von Al, B, Ca, Fe, Hf, La, Mg, Mn, Si, Ti, Y, Zn, Zr oder/und mindestens einem Lanthanid wie Ce oder wie
- 20 einem Ce-haltigen Lanthanidengemisch, besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe von Al, Hf, Mn, Si, Ti, Y und Zr.

- Vorzugsweise weisen die Konzentrate der vorwiegend Silane sowie Chelat(e) enthaltenden wässrigen Zusammensetzungen sowie der Teilkomponenten als Ausgangsprodukt für Polymer-haltige Zusammensetzungen einen
- 25 Wassergehalt im Bereich von 20 bis 95 Gew.-% auf, insbesondere von 30 bis 90 Gew.-% auf. Vorzugsweise weisen die Konzentrate die Silane einschließlich der hieraus entstehenden Reaktionsprodukte in einem Gehalt im Bereich von 0,1 bis 60 Gew.-% auf, besonders bevorzugt im Bereich von 0,2 bis 45 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,3 bis 35 Gew.-%

%, vor allem im Bereich von 0,5 bis 32 Gew.-%, insbesondere von etwa 0,8, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22,5, 25, 27,5 oder 30 Gew.-%, und das mindestens eine Chelat ggf. einschließlich der hieraus entstehenden Reaktionsprodukte im Bereich von 0,1 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 0,2 bis 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,3 bis 30 Gew.-%, vor allem im Bereich von 0,5 bis 25 Gew.-%, insbesondere von etwa 0,75, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20 oder 22,5 Gew.-%.

Vorzugsweise weisen die Badzusammensetzungen der vorwiegend Silan und Chelat enthaltenden wässrigen Zusammensetzungen einen Wassergehalt im Bereich von 80 bis 99,9 Gew.-% auf, worin auch ein Anteil an mindestens einem organischen Lösemittel enthalten sein kann. Vorzugsweise liegt der Gehalt an Wasser oder/und mindestens einem organischen Lösemittel im Bereich von 90 bis 99,8 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 94 bis 99,7 Gew.-%, vor allem im Bereich von 96 bis 99,6 Gew.-%, insbesondere von etwa 95, 95,5, 96, 96,5, 97, 97,5, 97,9, 98,2, 98,5, 98,8, 99,1 oder 99,4 Gew.-%.

Vorzugsweise weisen die Badzusammensetzungen die Silane einschließlich der hieraus mit anderen Komponenten gegebenenfalls entstehenden Reaktionsprodukte in einem Gehalt im Bereich von 0,01 bis 10 Gew.-% auf, besonders bevorzugt im Bereich von 0,05 bis 7 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-%, vor allem im Bereich von 0,2 bis 4 Gew.-%, insbesondere von etwa 0,4, 0,6, 0,8, 1,0, 1,1, 1,2, 1,3, 1,4, 1,5, 1,6, 1,7, 1,8, 1,9, 2,0, 2,1, 2,2, 2,4, 2,6, 2,8, 3,0, 3,2, 3,4, 3,6 oder 3,8 Gew.-%, und das mindestens eine Chelat einschließlich der gegebenenfalls hieraus entstehenden Reaktionsprodukte im Bereich von 0,01 bis 10 Gew.-% auf, besonders bevorzugt im Bereich von 0,05 bis 7 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-%, vor allem im Bereich von 0,2 bis 4 Gew.-%, insbesondere von etwa 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1,0, 1,1,

1,2, 1,3, 1,4, 1,6, 1,8, 2,0, 2,2, 2,4, 2,6, 2,8, 3,0, 3,2, 3,4, 3,6 oder 3,8 Gew.-%.

Vorzugsweise machen die Gehalte der Silane und des mindestens einen Chelats jeweils einschließlich der hieraus entstehenden Reaktionsprodukte, insbesondere solchen von Titan, Hafnium oder/und Zirkonium, mindestens 20 Gew.-%, insbesondere mindestens 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 50 Gew.-%, vor allem jeweils mindestens 60, 70, 80, 90, 94, 95, 96, 97, 98 oder 99 Gew.-% der Feststoffgehalte dieser Zusammensetzung aus. Besonders bevorzugt besteht diese Zusammensetzung im wesentlichen aus Wasser, jeweils mindestens einem Silan oder/und deren Reaktionsprodukten, mindestens einem Chelat ggf. einschließlich der hieraus entstehenden Reaktionsprodukte sowie gegebenenfalls Gehalten von Substanzen ausgewählt aus der Gruppe von Alkoholen, Säuren wie Carbon- und Fettsäuren wie Essigsäure oder/und Mineralsäuren und anderen pH-Wert beeinflussenden Substanzen wie Ammoniak bzw. Additiven und Verunreinigungen. Der Gesamtgehalt an weiteren Verbindungen einschließlich Additiven neben Silan und Chelat beträgt üblicherweise bis zu 20 Gew.-% des Feststoffgehalts an Silan und Chelat, vorzugsweise bis zu 15 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt bis zu 5 Gew.-%, vor allem bis zu 1 oder 2 Gew.-%.

Obwohl das Verhältnis des mindestens einen Silans einschließlich der hieraus entstehenden Reaktionsprodukte zum mindestens einen Chelat ggf. einschließlich der hieraus entstehenden Reaktionsprodukte vorzugsweise im Bereich von 0,8 : 1 bis 1,2 : 1 liegen kann, ist es überraschend deutlich geworden, dass dieses Verhältnis auch insbesondere im Bereich von 0,2 : 1 bis 0,5 : 1 oder bei 2 : 1 bis 5 : 1 liegen kann, da es in bestimmten Situationen dort ein Optimum geben kann.

Der pH-Wert der Badzusammensetzung kann insbesondere im Bereich von 3 bis 9,5 liegen, vorzugsweise im Bereich von 3,5 bis 9, insbesondere im Bereich von 4 bis 8,8. Zur Einstellung des pH-Werts kann u.a. ein Zusatz einer schwachen Säure oder einer verdünnten starken Säure bzw. ein Säuregemisch zugesetzt werden. Insbesondere kann mindestens eine Säure wie Carbon- oder Fettsäuren wie Essigsäure oder/und Mineralsäuren und anderen pH-Wert beeinflussenden Substanzen wie Ammoniak verwendet werden. Die Badzusammensetzung kann teilweise bis zu pH-Werten um etwa 3,5 hinunter durch Säurezusatz eingestellt werden, wenn das chemische System den gewählten pH-Wert verträgt und stabil bleibt. Vorzugsweise kann auch ein Lösemittel wie ein Alkohol zur Stabilisierung des Silans zugesetzt werden.

Die mit diesen Badzusammensetzungen ausgebildeten Beschichtungen weisen typischerweise eine Schichtdicke im Bereich von 0,01 bis 0,6 µm, meistens von 0,015 bis 0,25 µm auf.

Über die Silane hinaus kann die erfindungsgemäße Zusammensetzung auch organische Monomere, Oligomere, Polymere oder/und Copolymere enthalten. Vorzugsweise umfasst der Begriff Copolymere im Sinne dieser Anmeldung auch Blockcopolymere und Pfropfcopolymere.

Die Säurezahl der Kunstharze beträgt bevorzugt 3 bis 100, besonders bevorzugt 3 bis 60 oder 4 bis 50. Insbesondere werden der wässrigen Zusammensetzung Copolymerisate mit einer Säurezahl im Bereich von 3 bis 50 zugesetzt. Gegebenenfalls sind die zuzusetzenden Komponenten des organischen Filmbildners bereits teilweise neutralisiert. Der organische Filmbildner kann vorzugsweise einen Anteil an mindestens einem Copolymerisat mit einer Säurezahl im Bereich von 3 bis 80 enthalten, insbesondere zu mindestens 50 Gew.-% der zugesetzten Kunstharze. In einem hohen Bereich der

Säurezahl ist es üblicherweise nicht notwendig, einen Filmbildner kationisch, anionisch oder/und sterisch zu stabilisieren. Bei einer geringen Säurezahl ist jedoch eine solche Stabilisierung oft notwendig. Dann ist es vorteilhaft, bereits (teil-)stabilisierte Kunstharze bzw. deren Gemische einzusetzen.

- 5 Die wässrige Zusammensetzung enthält vorzugsweise mindestens ein Kunstharz wie organisches Polymer, Copolymer oder/und deren Mischung, insbesondere ein Kunstharz auf Basis Acrylat, Ethylen, Polyester, Polyurethan, Siliconpolyester, Epoxid, Phenol, Styrol, Melamin-Formaldehyd, Harnstoff-Formaldehyd oder/und Vinyl. Der organische Filmbildner kann vorzugsweise ein Kunstharzgemisch aus mindestens einem Polymer oder/und
10 mindestens einem Copolymerisat sein, das jeweils unabhängig voneinander einen Gehalt an Kunstharz auf Basis Acrylat, Epoxid, Ethylen, Harnstoff-Formaldehyd, Phenol, Polyester, Polyurethan, Styrol, Styrolbutadien oder/und Vinyl enthält. Hierbei kann es sich auch um ein kationisch, anionisch oder/und sterisch stabilisiertes Kunstharz bzw. Polymer oder/und deren Dispersion oder sogar deren Lösung handeln. Der Begriff Acrylat im Sinne dieser Anmeldung schließt Acrylsäureester, Polyacrylsäure, Methacrylsäureester und Methacrylat ein.

Der organische Filmbildner kann vorzugsweise mindestens eine Komponente auf der Basis von
20

- Acryl-Polyester-Polyurethan-Copolymerisat,
Acryl-Polyester-Polyurethan-Styrol-Copolymerisat,
Acrylsäureester,
Acrylsäureester-Methacrylsäureester, ggf. mit freien Säuren
25 oder/und Acrylnitril,
Ethylen-Acryl-Gemisch,
Ethylen-Acryl-Copolymerisat,
Ethylen-Acryl-Polyester-Copolymerisat,
Ethylen-Acryl-Polyurethan-Copolymerisat,

Ethylen-Acryl-Polyester-Polyurethan-Copolymerisat,
Ethylen-Acryl-Polyester-Polyurethan-Styrol-Copolymerisat,
Ethylen-Acryl-Styrol-Copolymerisat,
Polyesterharzen mit freien Carboxylgruppen kombiniert mit
5 Melamin-Formaldehydharzen,
einem Kunstharzgemisch oder/und Copolymerisat auf der Basis
von Acrylat und Styrol,
einem Kunstharzgemisch oder/und Copolymerisat auf der Basis
von Styrolbutadien,
10 einem Kunstharzgemisch oder/und Copolymerisat von Acrylat
und Epoxid,
auf der Basis von einem Acryl-modifizierten Carboxylgruppen-
haltigen Polyester zusammen mit Melamin-Formaldehyd und
Ethylen-Acryl-Copolymerisat,
15 Polycarbonat-Polyurethan,
Polyester-Polyurethan,
Styrol,
Styrol-Vinylacetat,
Vinylacetat,
20 Vinylester oder/und
Vinylether enthalten.

Der organische Filmbildner kann aber auch vorzugsweise als Kunstharz ei-
nen Gehalt an organischem Polymer, Copolymer oder/und deren Mischun-
gen auf der Basis von Polyethylenimin, Polyvinylalkohol, Polyvinylphenol,
25 Polyvinylpyrrolidon oder/und Polyasparaginsäure, insbesondere Copolymere
mit einer Phosphor enthaltenden Vinylverbindung, enthalten. Vorzugsweise
wird der wässrigen Zusammensetzung auch ein leitfähiges Polymer zuge-
setzt.

Bei der zweiten besonders bevorzugten Ausführungsvariante der Erfindung liegt das Gewichtsverhältnis an Verbindungen der Komponente d) – Monomere/Oligomere/Polymere/Copolymere – zu Silanen im Konzentrat oder/und im Bad vorzugsweise im Bereich von 0,1 : 1 bis 10 : 1, besonders bevorzugt
5 im Bereich von 0,2 : 1 bis 5 : 1, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,3 : 1 bis 3 : 1, insbesondere bei Werten bis 2 : 1 oder bis 1,5 : 1. Bei dieser Ausführungsvariante können die Silane nicht nur und üblicherweise nur untergeordnet oder gar nicht als „coupling agent“ wirken.

10 Bei der dritten besonders bevorzugten Ausführungsvariante der Erfindung liegt das Gewichtsverhältnis an Verbindungen der Komponente d) – Monomere/Oligomere/Polymere/Copolymere – zu Silanen im Konzentrat oder/und im Bad vorzugsweise im Bereich von 3 : 1 bis 200 : 1, besonders bevorzugt im Bereich von 8 : 1 bis 120 : 1, ganz besonders bevorzugt im Bereich von
15 12 : 1 bis 100 : 1. Bei dieser Ausführungsvariante wirken die Silane in vielen Fällen teilweise, vorwiegend oder gänzlich nur als „coupling agent“. Insbesondere bei dieser Ausführungsvariante ist es vielfach vorteilhaft, einen langkettigen Alkohol e₈) als Filmbildungshilfsmittel einzusetzen, der während der Ausbildung des Films für eine Annäherung oder Angleichung der Glas-
20 übergangstemperaturen T_g bzw. der Mindestfilmbildungstemperaturen MFT sorgt. Hierdurch können Beschichtungen entstehen, die bezüglich der organischen Substanzen besonders homogen aufgebaut sind, was sich auf die Eigenschaften dieser Beschichtungen vorteilhaft auswirkt.

In einer hierbei besonders bevorzugten Ausführungsform kann ein Gemisch
25 von organischen Filmbildnern eingesetzt werden, bei denen zumindest ein Teil der Filmbildner eine Glasübergangstemperatur T_g von im wesentlichen gleichen oder/und ähnlichem T_g aufweist. Besonders bevorzugt ist es dabei, dass mindestens ein Teil der organischen Filmbildner eine Glasübergangstemperatur T_g im Bereich von 10 bis 70 °C, ganz besonders bevorzugt im

- Bereich von 15 bis 65 °C, insbesondere im Bereich von 20 bis 60 °C aufweist. Der organische Filmbildner enthält dann vorzugsweise mindestens einen Anteil an mindestens einem Polymer oder/und mindestens einem Copolymerisat mit einer Mindestfilmbildungstemperatur MFT im Bereich von -
- 5 10 bis + 99 °C, besonders bevorzugt im Bereich von 0 bis 90 °C, insbesondere ab 5 °C oder ab 10 °C. Hierbei ist es besonders bevorzugt, dass mindestens zwei, wenn nicht sogar alle organischen Filmbildner eine Mindestfilmbildungstemperatur in einem dieser Temperaturbereiche aufweisen – soweit eine Mindestfilmbildungstemperatur angegeben werden kann.
- 10 Besonders vorteilhaft ist es hierbei, wenn alle organischen Filmbildner bei der Trocknung verfilmen. Besonders bevorzugt ist es, wenn der wässrigen Zusammensetzung Kunstharze zugesetzt werden, die zu mindestens 80 Gew.-% thermoplastische Eigenschaften aufweisen, insbesondere zu mindestens 90 Gew.-%.
- 15 Die Auswahl der geeigneten Filmbildungshilfsmittel ist hierbei nicht einfach, wobei oft ein Gemisch aus mindestens zwei Filmbildungshilfsmitteln erforderlich ist. Insbesondere vorteilhaft als Filmbildungshilfsmittel sind sogenannte langkettige Alkohole, insbesondere solche mit 4 bis 20 C-Atomen, wie ein Butandiol, ein Butylglykol, ein Butyldiglykol, ein Ethylenglykolether
- 20 wie Ethylenglykolmonobutylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylglykolpropylether, Ethylenglykolhexylether, Diethylenglykolmethylether, Diethylenglykolethylether, Diethylenglykolbutylether, Diethylenglykolhexylether oder ein Polypropylenglykolether wie Propylenglykolmonomethylether, Dipropylenglykolmonomethylether, Tripropylenglykolmonomethylether,
- 25 lengllykolmonobutyl-ether, Tripropylenglykolmonobutylether, Propylenglykolmonopropylether, Dipropylenglykolmonopropylether, Tripropylenglykolmonopropylether, Propylenglykolphenylether, Trimethylpentandioldiisobutyrat, ein Polytetrahydrofuran, ein Polyetherpolyol oder/und ein Polyesterpolyol. Im

Unterschied zum Verfilmen werden für thermisch härtende organische Beschichtungen üblicherweise Temperaturen von mindestens 120 °C zur Vernetzung benötigt.

- 5 Bei einer vierten besonders bevorzugten Ausführungsvariante der Erfindung wird durch geeignete Maßnahmen eine hydrophobe Oberfläche ausgebildet, die aufgrund der Hydrophobie oder/und der Oberflächenmikrostruktur selbst-
reinigende Eigenschaften aufweist. Hierbei kann die Oberflächenmi-
krostruktur durch Zusatz von organischen oder/und anorganischen Partikeln,
10 durch Ausbildung von organischen Partikeln, durch die geeignete Verfah-
rensführung eine solche Mikrostruktur erhalten, dass hierdurch eine Strukturi-
erung im Nanometer- oder/und Mikrometer-Bereich erfolgt. Vorzugsweise
weisen die Partikel, die zugesetzt werden, in stärkerem Maße eine rauhe
Oberfläche oder/und eine komplizierte Geometrie auf oder/und lagern sich
15 so zusammen oder/und sind so zusammengelagert, dass stärker rauhe bzw.
kompliziert geformte Agglomerate oder/und Aggregate entstehen. Dies kann
durch Zusatz von Partikeln mit unterschiedlicher Partikelfeinheit, das heißt
unterschiedlicher mittlerer Partikelgröße oder/und unterschiedlicher Parti-
kelgrößenverteilung unterstützt werden. Die derart hergestellte Beschich-
20 tung kann vorzugsweise eine Oberfläche aufweisen, die eine Mikrostruktur
aufweist, die zumindest teilweise so ausgebildet ist, dass sich einer mittel-
feinen Mikrostruktur eine Mikrostruktur überlagert. Diese Beschichtung kann
auf Basis der Zusammensetzungen der besonders bevorzugten ersten,
zweiten oder dritten Ausführungsvariante zusammengesetzt sein.

25

Darüber hinaus gibt es weitere bevorzugte Ausgestaltungen, bei denen insbesondere mindestens eine Komponente ausgewählt aus e₁) bis e₉) enthalten und gegebenenfalls auch mindestens eine der Komponenten c) oder d)

enthalten ist, gegebenenfalls neben mindestens einem Monomer/Oligomer/Polymer/Copolymer oder/und neben mindestens einer anorganischen Verbindung in Partikelform.

Vorzugsweise wird als Gleitmittel e₂) mindestens ein Wachs ausgewählt aus der Gruppe der Paraffine, Polyethylene und Polypropylene verwendet, insbesondere ein oxidiertes Wachs, wobei der Gehalt an Wachsen in der wässrigen Zusammensetzung vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 5 Gew.-% liegt, besonders bevorzugt im Bereich von 0,02 bis 3,5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,05 bis 2 Gew.-%. Vorzugsweise liegt der Schmelzpunkt des als Gleitmittel eingesetzten Waxes im Bereich von 40 bis 165 °C, besonders bevorzugt im Bereich von 50 bis 160 °C, insbesondere im Bereich von 120 bis 150 °C. Besonders vorteilhaft ist es, zusätzlich zu einem Gleitmittel mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 120 bis 165 °C ein Gleitmittel mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 45 bis 95 °C oder mit einer Glasübergangstemperatur im Bereich von - 20 bis + 60 °C zuzusetzen, insbesondere in Mengen von 2 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 20 Gew.-%, des Gesamtfeststoffgehalts. Letzteres kann auch allein vorteilhaft eingesetzt werden.

Es ist besonders vorteilhaft, das Wachs als wässrige bzw. als kationisch, anionisch oder/und sterisch stabilisierte Dispersion einzusetzen, weil es dann in der wässrigen Zusammensetzung leicht homogen verteilt gehalten werden kann. Vorzugsweise ist das mindestens eine Gleitmittel, das ggf. auch gleichzeitig ein Umformmittel sein kann, in einem Gehalt im Bereich von 0,1 bis 25 g/L und besonders bevorzugt in einem Gehalt im Bereich von 1 bis 15 g/L in der wässrigen Zusammensetzung enthalten.

Vorzugsweise enthält die wässrige Zusammensetzung mindestens einen organischen Korrosionsinhibitor e₃), insbesondere auf Basis von Amin(en), vorzugsweise mindestens ein Alkanolamin - vorzugsweise ein langkettiges Alkanolamin, mindestens ein TPA-Amin-Komplex wie Säureaddukt-4-oxo-4-

p-tolyl-butyrat-4-Ethylmorpholin, mindestens ein Zinksalz von Aminocarboxylat, von 5-Nitro-Isophthalsäure oder von Cyansäure, mindestens ein polymeres Ammoniumsalz mit Fettsäure, mindestens ein Metallsalz einer Sulfonsäure wie Dodecyl-Naphthalinsulfonsäure, mindestens ein Amino- und
5 Übergangsmetallkomplex der Toluolpropionsäure, 2-Mercapto-Benzothiazolyl-Bernsteinsäure bzw. mindestens eines ihrer Aminosalze, mindestens ein leitfähiges Polymer oder/und mindestens ein Thiol, wobei der Gehalt an organischen Korrosionsinhibitoren in der wässrigen Zusammensetzung vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 5 Gew.-% liegen kann,
10 besonders bevorzugt im Bereich von 0,02 bis 3 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,05 bis 1,5 Gew.-%.

Der mindestens eine organische Korrosionsinhibitor ist vorzugsweise bei Raumtemperatur nicht leichtflüchtig. Ferner kann es vorteilhaft sein, wenn er in Wasser gut löslich oder/und in Wasser gut dispergierbar ist, insbesondere
15 mit mehr als 20 g/L. Besonders bevorzugt sind u.a. Alkylaminoethanole wie Dimethylaminoethanol bzw. Komplexe auf Basis von einem TPA-Amin wie N-Ethylmorpholin-Komplex mit 4-Methyl- γ -oxo-benzolbutansäure. Dieser Korrosionsinhibitor kann zugesetzt werden, um eine stärkere Korrosionsinhibition zu bewirken oder noch weiter zu verstärken.

20 Vorzugsweise enthält die wässrige Zusammensetzung 0,1 bis 80 g/L des mindestens einen Korrosionsschutzpigments e₄). Hierzu gehören insbesondere verschiedene Silicate auf Basis von Aluminium-, Alumo-, Alumoerdalkali- und Erdalkalisilicaten. Die Korrosionsschutzpigmente weisen vorzugsweise einen mittleren Partikeldurchmesser gemessen an einem Rasterelektronen-
25 mikroskop im Bereich von 0,01 bis 0,5 μ m Durchmesser auf, insbesondere im Bereich von 0,02 bis 0,3 μ m. Die verschiedenen Arten Korrosionsschutzpigmente sind grundsätzlich bekannt. Ein Zusatz von mindestens einem dieser Pigmente scheint jedoch nicht grundsätzlich erforderlich zu sein, sondern ermöglicht alternative Ausführungsvarianten.

Die Mittel zur Neutralisation oder/und zur sterischen Stabilisation der Säuregruppen der Kunstharze mit einer Säurezahl insbesondere im Bereich von 5 bis 50 e₅) können unter anderem langflüchtige Alkanolamine und Hydroxide wie Natronlauge und Kalilauge sein, vorzugsweise jedoch schnellflüchtige Alkanolamine, Ammoniak und Verbindungen auf Basis Morpholin und Alkanolaminen. Sie bewirken, dass die neutralisierten Kunstharze wassermischbar werden bzw. sind bei einer Säurezahl ab etwa 150 auch wasserlöslich.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann gegebenenfalls auch mindestens ein organisches Lösemittel e₆) zugesetzt werden. Als organisches Lösemittel für die organischen Polymere kann mindestens ein wassermischbarer oder/und wasserlöslicher Alkohol, ein Glykolether bzw. n-Methylpyrrolidon oder/und Wasser verwendet werden, im Falle der Verwendung eines Lösemittelgemisches insbesondere eine Mischung aus mindestens einem langkettigen Alkohol, wie z.B. Propylenglykol, ein Esteralkohol, ein Glykolether oder/und Butandiol mit Wasser. Vorzugsweise wird jedoch in vielen Fällen nur Wasser ohne jegliches organisches Lösemittel zugegeben. Bei Verwendung von organischem Lösemittel beträgt deren Gehalt vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,25 bis 5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,4 bis 3 Gew.-%. Für die Bandherstellung ist es bevorzugt, eher nur Wasser und fast keine oder keine organischen Lösemittel einzusetzen, evtl. außer geringen Mengen an Alkohol.

Außerdem kann es vorteilhaft sein, mindestens ein Netzmittel zuzusetzen, um den Naßfilm gleichmäßig in der flächigen Ausbreitung und in der Schichtdicke sowie dicht und ohne Fehlstellen aufbringen zu können. Grundsätzlich sind viele Netzmittel hierfür geeignet, vorzugsweise Acrylate, Silane, Polysiloxane, langkettige Alkohole, die die Oberflächenspannung der wässrigen Zusammensetzung herabsetzen. Besonders bevorzugt ist der Zusatz von mindestens einem Polysiloxan e₇).

- Der Zusatz von mindestens einem Tensid e₉) kann helfen, die Benetzung des erfindungsgemäßen Zusammensetzung auf einer metallischen Oberfläche zu verbessern und die Beschichtung zu verbessern, insbesondere zu vergleichmäßigen. Hierbei kann eine deutliche Verbesserung insbesondere bei besondes rauen Oberflächen erreicht werden. Hierzu eignen sich sehr viele Arten Tenside, insbesondere nichtionische, kationische, amphotere und anionische Tenside. Ein geringer Zusatz im Bereich von 0,01 bis 0,4 g/L genügt oft.
- 10 Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können darüber hinaus auch als Nachspüllösung eingesetzt werden, die auf eine vorhergehende Beschichtung wie z.B. einer Konversionsbeschichtung folgen. Als Konversionsbeschichtung können beispielsweise Beschichtungen auf Basis von mindestens einer organischen oder/und anorganischen Säure, gegebenen-
- 15 falls mit weiteren Zusätzen, auf Basis einer Phosphatierung z.B. auf Basis von Eisen, Kalzium, Magnesium, Mangan oder/und Zink, hergestellt auf Basis einer Komplexfluorid-haltigen Lösung oder Dispersion, auf Basis von Phosphonat, auf Basis von mindestens einem Silan/Siloxan oder/und Polysiloxan oder/und auf Basis von Seltenerdverbindungen zuerst auf die metal-
- 20 lischen Oberflächen aufgebracht werden. Derartige Lösungen bzw. Nachspüllösungen können daher insbesondere für den Blankkorrosionsschutz gut geeignet sein, bei dem kein Lack und keine Lack-ähnliche Beschichtung aufgebracht wird. Eine Konversionsbeschichtung auf Basis von Seltenerdverbindungen wie z.B. Cer-Oxid kann vor allem auf Al-, Mg-, Ti- oder/und
- 25 Zn-reichen Oberflächen angewandt werden.

Beispiele und Vergleichsbeispiele:

Die im folgenden beschriebenen Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern.

A) Zusammensetzungen mit höherem Gehalt an Silanen:

Zur Vorbereitung von wässrigen Konzentraten wurde ein wässriges Gemisch entsprechend Tabelle 1 für die noch nicht vorhydrolysierten Silane hergestellt, das bereits die Glaciallessigsäure und Ethanol enthielt, indem mindestens ein Silan über wenigstens drei Tage bei Raumtemperatur im sauren Medium unter Rühren vorhydrolysiert wurde, soweit die einzusetzenden Silane nicht bereits vorhydrolysiert vorlagen. Danach wurde ggf. das bereits vorhydrolysiert vorliegende Silan zugesetzt, intensiv gerührt und ggf. bei Raumtemperatur zwischengelagert. Danach wurden die Konzentrate mit Wasser verdünnt und ggf. mit einem den pH-Wert anpassenden Mittel wie Ammoniak oder/und Glaciallessigsäure versetzt, um einsatzbereite Behandlungsbäder zu gewinnen. Dann wurden jeweils mindestens 5 zuvor gereinigte Bleche aus kaltgewalztem Stahl (CRS) bzw. aus beidseitig feuerverzinktem Stahlblech durch Aufwalzen und Auftrocknen der entsprechenden Behandlungsflüssigkeit bei 25 °C in Kontakt gebracht. Dabei wurden die derart behandelten Bleche bei 90 °C PMT getrocknet und anschließend auf ihren Korrosionsschutz geprüft. Die Zusammensetzungen und Eigenschaften der Konzentrate und Behandlungsbäder sowie die Eigenschaften der Beschichtungen werden in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt.

Die Silane A und B sind Fluor-frei, das Silan C ist Fluor-haltig. Das Silan A ist ein Amino-funktionelles Trialkoxysilan, das nur ca. zwei Stunden hydrolysiert wurde, bevor es der Zusammensetzung zugegeben wurde. Das Silan B ist ein Bis-trialkoxysilan, das ca. drei Tage hydrolysiert und gelagert wurde, bevor es der Zusammensetzung zugesetzt wurde. Das Silan C ist ein wasserlösliches Aminoalkyl-funktionelles Fluoralkylalkoxysilan, das nach sehr langer Zeit der Hydrolyse und der Lagerung erst der Zusammensetzung zugesetzt wurde. Diese Angaben charakterisieren den weitaus dominierenden

Bestandteil der kommerziell erhältlichen Produkte. Die in der wässrigen Zusammensetzung (Konzentrat bzw. Bad) enthaltenen Silane sind Monomere, Oligomere, Polymere, Copolymere oder/und Reaktionsprodukte mit weiteren Komponenten aufgrund Hydrolysereaktionen, Kondensationsreaktionen oder/und weiteren Reaktionen. Die Reaktionen erfolgen vor allem in der Lösung, beim Trocknen bzw. gegebenenfalls Härten der Beschichtung. Der Begriff „Silan“ wird hierbei für Silane, Silanole, Siloxane, Polysiloxane und deren Reaktionsprodukte bzw. Derivate benutzt, die oft „Silan“-Gemische sind. Alle Konzentrate und Bäder erwiesen sich über eine Woche stabil und ohne Veränderungen und ohne Ausfällungen. Es wurde kein Ethanol zugesetzt. Gehalte an Ethanol in den Zusammensetzungen rührten nur aus chemischen Reaktionen.

Das Polymer D ist ein thermoplastisches, gut verfilmendes Polymer auf Basis von Ethoxylat. Das Polymer E ist ein Polyethylen-Copolymer. Die SiO_2 -Partikel wiesen eine mittlere Partikelgröße von etwa 200 nm auf. Dem Bad wurde Monoethanolamin oder/und Ammoniak zur Anpassung des pH-Werts zugesetzt. Außerdem wurde bei den Beispielen/Vergleichsbeispielen VB 10 und B 11 bis B 20 jeweils in einer Menge von etwa 0,1 g/L an nichtionisches Tensid zugesetzt. Dieser Tensidzusatz half bei der besseren Benetzung der gereinigten metallischen Oberfläche. Hierdurch wurde eine gleichmäßigere Filmbildung insbesondere bei komplizierter geformten oder besonders rauen metallischen Oberflächen erzielt. Mit diesen Zusammensetzungen wurde eine Beschichtung mit einer Trockenfilmdicke von deutlich weniger als 1 μm erzeugt.

Tabelle 1: Zusammensetzungen mit hohem Silan-Gehalt: Angaben für Konzentrate in g/L; Restgehalt Wasser

Beispiele/ Ver- gleichsb.	VB 1	VB 2	VB 3	B 4	B 5	B 6	B 7	VB 8	VB 9	VB 10	B 11	B 12	B 13	B 14	B 15	B 16	B 17	B 18	B 19	B 20
Organofunkt. Silan A	46	-	46	23	46	59	-	-	-	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92
Organosilan B	-	95	95	48	95	122	-	-	-	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190
F-Silan C	-	-	-	4,3	8,5	1,7	4,3	8,5	17	-	17	34	102	17	34	17	17	34	34	17
Polymer D	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	200	-	-	-	200	100
Polymer E	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-
SiO ₂ -Partikel	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Eisessig	0,5	0,8	1,3	0,7	1,3	1,3	0,7	1,3	2,6	kleine Mengen			zugesezt			dito				
Ethanol	1,4	2,0	3,9	2,0	3,9	3,9	2,0	3,9	7,8	kleine Mengen			zugesezt			dito				

Tabelle 2: Zusammensetzungen der Behandlungsbäder sowie Eigenschaften der ausgebildeten getrockneten Beschichtungen; Restgehalt Wasser; Angaben in g/L

- 31 -

Beispiele/ Ver- gleichsb.	VB 1	VB 2	VB 3	B 4	B 5	B 6	VB 7	VB 8	VB 9	VB 10	B 11	B 12	B 13	B 14	B 15	B 16	B 17	B 18	B 19	B 20	
Organofunkt. Si- lan A	4,6	-	4,6	2,3	4,6	5,9	-	-	-	9,2	9,2	9,2	9,2	9,2	9,2	9,2	9,2	9,2	9,2	9,2	
Organosilan B	-	9,5	9,5	4,8	9,5	12,2	-	-	-	19,0	19,0	19,0	19,0	19,0	19,0	19,0	19,0	19,0	19,0	19,0	
F-Silan C	-	-	-	0,43	0,85	0,17	0,43	0,85	1,7	-	1,7	3,4	10,2	1,7	3,4	1,7	1,7	3,4	3,4	1,7	
Polymer D	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	20	-	-	-	20	10	
Polymer E	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	
SiO ₂ -Partikel	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5	0,5	0,5	5	
Eisessig	0,05	0,08	0,13	0,07	0,13	0,13	0,07	0,13	0,26	kleine Mengen					zugesezt					dito	
Ethanol	0,14	0,20	0,39	0,20	0,39	0,39	0,20	0,39	0,78	kleine Mengen					zugesezt					dito	
pH-Wert	10,1	3,3	5,7	5,9	5,8	5,9	4,3	4,2	4,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	
Kontaktwinkel in °																					
auf Stahlblechen	88	35	76	106°	117	n.b.	n.b.	114	n.b.	n.b.	115	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	
auf HDG-Blechen	94	83	94	104	128	n.b.	n.b.	123	n.b.	n.b.	122	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	
Salzprüftest: Blankkorrosion in R _r -Werten nach																					
1 h	3	2	2,5	2	< 1	1	n.b.	3	n.b.	1,5	< 1	< 1	< 1	0	0	< 1	< 1	< 1	0	0	
5 h	5	5	5	4	< 3	< 3	n.b.	5	n.b.	4	< 2	< 1,5	1	1	< 1	2	< 2	< 1,5	< 1	< 1	

* Ausreißer bei Kontaktwinkel-Messungen

Die hierbei entstandenen Filme waren transparent, gleichmäßig und geschlossen. Sie zeigten außer bei VB 2 auf Stahlblech keine Einfärbung. Die Struktur, der Glanz und die Farbe der metallischen Oberfläche erschien durch die Beschichtung nur wenig verändert. Die Kombination von mehreren
5 Silanen, unter denen ein etwas geringerer Anteil eines Fluor-haltigen Silans war, ergab eine sehr deutliche Verbesserung des Korrosionsschutzes, sogar bei einer vergleichsweise geringen Zusatzmenge an Fluor-haltigem Silan. Hierbei war keine weitere Beschichtung, also auch keine Primer- oder Lack-
10 schicht, auf die Silan-Beschichtung aufgetragen worden. Die Korrosionsschutzwerte gehen von 0 bis 5, wobei 5 die schlechtesten Werte wiedergibt. Die Auswahl der Systeme aus Fluor-freien Silanen oder/und aus Fluor-haltigem Silan hat sich bewährt, da alle diese Kombinationen sehr stabile Lösungen zeigten.

Die Schichtdicke der derart hergestellten Beschichtungen lag – auch von der
15 Art des Auftrags, der anfangs variiert wurde – im Bereich von 0,02 bis 0,16 μm , meistens im Bereich von 0,02 bis 0,12 μm .

Der Kontaktwinkel wurde mit einem Gerät DIGIDROP Contact Angle Meter der Fa. GBX Scientific Instruments mit bidestilliertem Wasser über 5 Messungen pro Blech gemessen. Je größer die Kontaktwinkel sind, desto hydrophober ist die Oberfläche. Das beschichtete Stahlblech beim Versuch VB 2
20 zeigte anders als die übrigen beschichteten Bleche die Farbe goldenen Rostes, was den Kontaktwinkel negativ beeinflusste. Darüber hinaus zeigte sich, dass der Kontaktwinkel nicht nur allein vom aufgetragenen Silan, sondern auch von den Auswirkungen der Oberflächenbehandlung wie z.B. dem pH-Wert
25 bestimmt wurde. Es ergab sich überraschenderweise, dass bei diesen Versuchen eine erstaunlich strenge Korrelation auftrat zwischen der Hydrophobie der beschichteten Oberfläche, dem Kontaktwinkel und der Korrosionsbeständigkeit des Beschichtungssystems.

Es zeigte sich, dass es in vielen Fällen hilfreich ist, sowohl der Oberfläche der Beschichtung eine gewisse hydrophobe Eigenschaften – messbar anhand der Kontaktwinkel – zu verleihen, als auch darauf zu achten, dass die Beschichtung eine gewisse Dicke aufweist, um als Korrosionsschutzbarriere zu dienen. Die Silane verbesserten hierbei die Anbindung an die metallische Oberfläche.

Die hiermit erzeugten Beschichtungen sind vielfach geeignet, um mit Pulverlack oder mit Lösemittel-basiertem Lack beschichtet zu werden. Wasser-basierte Lackzusammensetzungen werden dagegen abgestoßen.

10

B) Zusammensetzungen von Nachspüllösungen im wesentlichen auf Basis von Silanen:

Die wässrigen Lösungen wurden wie bei der Versuchsserie A) vorbereitet mit den Ausnahmen, dass die Zusammensetzungen entsprechend Tabelle 3 gewählt wurden und dass die konversionsbeschichteten Bleche auf Basis der Aluminiumlegierung AA 6063 durch Tauchen in die Badlösung über 1 Minute bei Raumtemperatur beschichtet wurden.

Die Bleche der Aluminiumlegierung AA 6063 wurden zuvor mit einer Konversionsbeschichtung auf Basis Cer-reicher Seltenerdverbindungen entsprechend WO-A1-01/71058 behandelt.

Tabelle 3: Verwendung von Silan-reichen Lösungen als Nachspüllösungen im Vergleich zum Fehlen dieser bzw. zur Gelbchromatierung:

Beispiele/Vergleichsbeispiele	VB 21	B 22	B 23	B 24	VB 25
Organofunkt. Silan A	-	-	65,2	-	-
Organosilan B	-	-	134,8	-	-
Organofunkt. Silan F	-	20	20	-	-
Nicht-funkt. Silan G	-	-	-	50	-
F-Silan C	-	3,4	3,4	5,1	-
Polymer D	-	-	30	-	-
Isopropanol	-	100	-	-	-
Nichtionisches Tensid	-	0,5	0,5	0,5	-
Eisessig	-	5,8	enthalten	enthalten	-
Ethanol	-	enthalten	enthalten	enthalten	-
Monoethanolamin	-	-	bis pH 7,2	-	-
Wasser	-	860	730	830	n.b.
pH-Wert	-	2,5	7,2	4,5	n.b.
Nachspüllösung	ohne Nachspülen	s.o.	s.o.	s.o.	Gelbchromatierung
Salzsprühtest nach DIN 50021 SS über					
24 h	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.
96 h	80 – 100 % bräunlich-schwarz	i.O.	i.O., aber milchige Spuren	i.O.	i.O.

- Die Schichtdicken der erfindungsgemäßen Beschichtung hergestellt mit der
- 5 Nachspüllösung betrugen 0,2 bis 0,3 μm . Die erfindungsgemäßen Beschichtungen waren transparent und leicht irisierend. Sie waren sehr gleichmäßig und haben die Korrosionsbeständigkeit der hierunter lagernden Konversionsbeschichtung auf Basis Cer-reicher Oxide sehr stark verbessert. Die erfindungsgemäß mit einer Nachspüllösung beschichteten Bleche der Bei-

spiele B 22 bis B 24 hatten eine Korrosionsbeständigkeit vergleichbar einer klassischen Gelbchromatierung, ohne umweltschädliche Substanzen zu enthalten. Die Hoffnungen an die Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit hatten sich stärker erfüllt als erwartet.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Beschichtung einer metallischen Oberfläche mit einer wässerigen, gegebenenfalls auch organisches Lösemittel und andere Komponenten enthaltenden Zusammensetzung, die weitgehend oder gänzlich von Chrom(VI)-Verbindungen frei ist, zur Vorbehandlung vor einer weiteren Beschichtung oder zur Behandlung, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung neben Wasser
- 5
- a) mindestens ein hydrolysierbares oder/und zumindest teilweise hydrolysiertes Fluor-freies Silan und
- 10
- b) mindestens ein hydrolysierbares oder/und zumindest teilweise hydrolysiertes Fluor-haltiges Silan enthält,
- wobei die Silane in der Zusammensetzung wasserlöslich sind oder insbesondere aufgrund von (weiteren) Hydrolyse- oder/und chemischen
- 15
- Reaktionen vor dem Auftragen auf die metallische Oberfläche wasserlöslich werden,
- wobei die saubere, gebeizte, gereinigte oder/und vorbehandelte metallische Oberfläche mit der wässerigen Zusammensetzung in Kontakt gebracht und ein Film auf der metallischen Oberfläche ausgebildet wird, der
- 20
- anschließend getrocknet wird und ggf. zusätzlich ausgehärtet wird,
- wobei der getrocknete und ggf. auch ausgehärtete Film eine Schichtdicke im Bereich von 0,001 bis 10 µm aufweist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der wässerigen Zusammensetzung ausgewählt aus den Fluor-freien Silanen jeweils
- 25
- mindestens ein Acyloxysilan, ein Alkoxysilan, ein Silan mit mindestens einer Aminogruppe wie ein Aminoalkylsilan, ein Silan mit mindestens ei-

ner Bernsteinsäuregruppe oder/und Bernsteinsäureanhydridgruppe, ein Bis-Silyl-Silan, ein Silan mit mindestens einer Epoxygruppe wie ein Glycidoxysilan, ein (Meth)acrylato-Silan, ein Multi-Silyl-Silan, ein Ureidosi-
 5 ein Siloxan bzw. Siloxan von chemisch entsprechender Zusammensetzung wie die zuvor genannten Silane enthalten ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Fluor-freies Silan enthalten ist ausgewählt aus der Gruppe von oder auf Basis von

10 Glycidoxyalkyltrialkoxysilan,
 Methacryloxyalkyltrialkoxysilan,
 (Trialkoxysilyl)alkylbernsteinsäuresilan,
 Aminoalkylaminoalkylalkyldialkoxysilan,
 (Epoxy cycloalkyl)alkyltrialkoxysilan,
 15 Bis-(trialkoxysilylalkyl)amin,
 Bis-(trialkoxysilyl)ethan,
 (Epoxyalkyl)trialkoxysilan,
 Aminoalkyltrialkoxysilan,
 Ureidoalkyltrialkoxysilan,
 20 N-(trialkoxysilylalkyl)alkylendiamin,
 N-(aminoalkyl)aminoalkyltrialkoxysilan,
 N-(trialkoxysilylalkyl)dialkylentriamin,
 Poly(aminoalkyl)alkyldialkoxysilan,
 Tris(trialkoxysilyl)alkylisocyanurat,
 25 Ureidoalkyltrialkoxysilan und
 Acetoxysilan.

4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Silan enthalten ist ausgewählt aus der Gruppe von oder auf Basis von

- 3-Glycidoxypropyltriethoxysilan,
3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan,
3-Methacryloxypropyltriethoxysilan,
3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan,
5 3-(Triethoxysilyl)propylbernsteinsäuresilan,
Aminoethylaminopropylmethyldiethoxysilan,
Aminoethylaminopropylmethyldimethoxysilan,
Beta-(3,4-Epoxy cyclohexyl)ethyltriethoxysilan,
Beta-(3,4-Epoxy cyclohexyl)ethyltrimethoxysilan,
10 Beta-(3,4-Epoxy cyclohexyl)methyltriethoxysilan,
Beta-(3,4-Epoxy cyclohexyl)methyltrimethoxysilan,
Gamma-(3,4-Epoxy cyclohexyl)propyltriethoxysilan,
Gamma-(3,4-Epoxy cyclohexyl)propyltrimethoxysilan,
Bis(triethoxysilylpropyl)amin,
15 Bis(trimethoxysilylpropyl)amin,
(3,4-Epoxybutyl)triethoxysilan,
(3,4-Epoxybutyl)trimethoxysilan,
Gamma-Aminopropyltriethoxysilan,
Gamma-Aminopropyltrimethoxysilan,
20 Gamma-Ureidopropyltrialkoxysilan,
N-(3-(trimethoxysilyl)propyl)ethylendiamin,
N-beta-(aminoethyl)-gamma-aminopropyltriethoxysilan,
N-beta-(aminoethyl)-gamma-aminopropyltrimethoxysilan,
N-(gamma-triethoxysilylpropyl)diethylentriamin,
25 N-(gamma-trimethoxysilylpropyl)diethylentriamin,
N-(gamma-triethoxysilylpropyl)dimethylentriamin,
N-(gamma-trimethoxysilylpropyl)dimethylentriamin,
Poly(aminoalkyl)ethyldialkoxysilan,
Poly(aminoalkyl)methyldialkoxysilan,
30 Tris(3-(triethoxysilyl)propyl)isocyanurat

Tris(3-(trimethoxysilyl)propyl)isocyanurat und
Vinyltriacetoxysilan.

5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in der wässrigen Zusammensetzung ausgewählt aus den
- 5 Fluor-haltigen Silanen jeweils mindestens ein Acyloxysilan, ein Alkoxysilan, ein Silan mit mindestens einer Aminogruppe wie ein Aminoalkylsilan, ein Silan mit mindestens einer Bernsteinsäuregruppe oder/und Bernsteinsäureanhydridgruppe, ein Bis-Silyl-Silan, ein Silan mit mindestens einer Epoxygruppe wie ein Glycidoxysilan, ein (Meth)acrylato-Silan, ein
- 10 Multi-Silyl-Silan, ein Ureidosilan, ein Vinylsilan oder/und mindestens ein Silanol oder/und mindestens ein Siloxan bzw. Polysiloxan von chemisch entsprechender Zusammensetzung wie die zuvor genannten Silane enthalten ist, das jeweils mindestens eine Gruppe mit mindestens einem Fluoratom enthält.
- 15 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Zusammensetzung mindestens ein Fluoralkoxyalkylsilan, mindestens ein mono-, di- oder trifunktionelles Fluorsilan, mindestens ein Mono-, Bis- oder Tris-Fluorsilan, mindestens ein Fluorsilan auf Basis Ethoxysilan oder/und auf Basis Methoxysilan oder/und mindestens
- 20 ein Fluorsilan mit mindestens einer funktionellen Gruppe wie z.B. einer Aminogruppe insbesondere als Cokondensat enthält, wie z.B. ein Fluoralkyldialkoxysilan, ein Fluoraminoalkylpropyltrialkoxysilan, ein Fluormethansulfonat, ein Fluorpropylalkyldialkoxysilan, ein Triphenylfluorsilan, ein Trialkoxylfluorsilan, ein Trialkylfluorsilan oder/und ein Tridecafluorooctyltrialkoxysilan.
- 25 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Silan mindestens zwei Aminogruppen sowie mindestens eine Ethyl- oder/und mindestens eine Methylgruppe enthält.

8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Zusammensetzung auch mindestens ein Metallchelat oder/und mindestens ein Oligomer/Polymer/Copolymer (Komponenten c) bzw. d)) enthält.
- 5 9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in der wässrigen Zusammensetzung auch mindestens eine Komponente e) ausgewählt aus der Gruppe von:
- 10 e₁) mindestens einer anorganischen Verbindung in Partikelform mit einem mittleren Partikeldurchmesser gemessen an einem Rasterelektronenmikroskop im Bereich von 0,005 bis zu 0,3 µm Durchmesser,
- e₂) mindestens einem Gleitmittel,
- e₃) mindestens einem organischen Korrosionsinhibitor,
- e₄) mindestens ein Korrosionsschutzpigment,
- 15 e₅) mindestens einem Mittel zur Neutralisation oder/und zur sterischen Stabilisation der Kunstharze,
- e₆) mindestens ein organisches Lösemittel,
- e₇) mindestens ein Siloxan,
- e₈) mindestens einen langkettigen Alkohol und
- 20 e₉) mindestens ein Tensid
- enthalten ist.
10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der organische Filmbildner ein Kunstharzgemisch aus mindestens einem Polymer oder/und mindestens einem Copolymerisat
- 25 ist, das einen Gehalt an Kunstharz auf Basis Acrylat, Epoxid, Ethylen, Harnstoff-Formaldehyd, Phenol, Polyester, Polyurethan, Styrol, Styrolbutadien oder/und Vinyl enthält.
11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der organische Filmbildner als Kunstharz auch einen Ge-

halt an organischem Polymer, Copolymer oder/und deren Mischungen auf der Basis von Polyethylenimin, Polyvinylalkohol, Polyvinylphenol, Polyvinylpyrrolidon oder/und Polyasparaginsäure, insbesondere Copolymere mit einer Phosphor enthaltenden Vinylverbindung, enthält.

- 5 12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Säuregruppen der Kunstharze mit Ammoniak, mit Aminen wie z.B. Morpholin, Dimethylethanolamin, Diethylethanolamin oder Triethanolamin oder/und mit Alkalimetallverbindungen wie z.B. Natriumhydroxid stabilisiert sind.
- 10 13. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Zusammensetzung 0,1 bis 980 g/L des organischen Filmbildners enthält, vorzugsweise 2 bis 600 g/L.
14. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an mindestens einem Fluor-freien Silan in der
15 wässrigen Zusammensetzung einschließlich der hieraus entstehenden Reaktionsprodukte vorzugsweise 0,05 bis 300 g/L beträgt.
15. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an mindestens einem Fluor-haltigen Silan in der wässrigen Zusammensetzung einschließlich der hieraus entstehenden
20 Reaktionsprodukte vorzugsweise 0,01 bis 150 g/L beträgt.
16. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Metallchelate ausgewählt ist aus Chelatkomplexen auf Basis von Acetylacetonaten, Acetessigestern, Acetonaten, Alkylendiaminen, Aminen, Lactaten, Carbonsäuren, Citraten
25 oder/und Glykolen, wobei der Gehalt an mindestens einem Chelat in der wässrigen Zusammensetzung einschließlich der ggf. hieraus entstehenden Reaktionsprodukte vorzugsweise 0,1 bis 80 g/L beträgt.

17. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als anorganische Verbindung in Partikelform ein feinverteiltes Pulver, eine Dispersion oder eine Suspension wie z.B. ein Carbonat, Oxid, Silicat oder Sulfat zugesetzt wird, insbesondere kolloidale oder/und amorphe Partikel.
- 5
18. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als anorganische Verbindung in Partikelform Partikel auf Basis von mindestens einer Verbindung des Aluminiums, Bariums, Cers, Kalziums, Lanthans, Siliciums, Titans, Yttriums, Zinks oder/und Zirkoniums zugesetzt werden.
- 10
19. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Gleitmittel mindestens ein Wachs ausgewählt aus der Gruppe der Paraffine, Polyethylene und Polypropylene verwendet wird, insbesondere ein oxidiertes Wachs, wobei der Gehalt an Wachsen in der wässrigen Zusammensetzung vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 5 Gew.-% liegt.
- 15
20. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung teilweise durch Trocknen und Verfilmen hergestellt wird oder/und durch aktinische Strahlung, kationische Polymerisation oder/und thermisches Vernetzen zum Aushärten gebracht wird.
- 20
21. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Zusammensetzung mindestens ein Additiv enthält, insbesondere mindestens eines ausgewählt aus der Gruppe von mindestens einem Biozid, mindestens einem Entschäumer oder/und mindestens einem Netzmittel.
- 25

22. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die beschichtete metallische Oberfläche bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 400 °C Umlufttemperatur getrocknet wird.
- 5 23. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Zusammensetzung durch Aufwalzen, Fluten, Aufrakeln, Spritzen, Sprühen, Streichen oder Tauchen und ggf. durch nachfolgendes Abquetschen mit einer Rolle aufgetragen wird.
- 10 24. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass auf den getrockneten und ggf. auch ausgehärteten Film jeweils mindestens eine Beschichtung aus Druckfarbe, Folie, Lack, lackähnlichem Material, Pulverlack, Klebstoff oder/und Klebstoffträger aufgebracht wird.
- 15 25. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die beschichteten Metallteile, Bänder oder Bandabschnitte umgeformt, lackiert, mit Polymeren wie z.B. PVC beschichtet, bedruckt, beklebt, heißgelötet, geschweißt oder/und durch Clinchen oder andere Fügetechniken miteinander oder mit anderen Elementen verbunden werden.
- 20 26. Wässrige Zusammensetzung zur Vorbehandlung einer metallischen Oberfläche vor einer weiteren Beschichtung oder zur Behandlung jener Oberfläche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung neben Wasser
- 25 a) mindestens ein hydrolisierbares oder/und zumindest teilweise hydrolysiertes Fluor-freies Silan und
- b) mindestens ein hydrolisierbares oder/und zumindest teilweise hydrolysiertes Fluor-haltiges Silan enthält,

wobei das Mengenverhältnis von a) zu b) jeweils einschließlich der hieraus entstehenden Reaktionsprodukte vorzugsweise im Bereich von 1 : 0,01 bis 1 : 4 liegt und

5 wobei die Silane in der Zusammensetzung wasserlöslich sind oder insbesondere aufgrund von (weiteren) Hydrolyse- oder/und chemischen Reaktionen wasserlöslich werden.

10 27. Verwendung der nach dem Verfahren gemäß mindestens einem der vorstehenden Ansprüche 1 bis 26 beschichteten Substrate als Draht, Band, Blech oder Teil für eine Drahtwicklung, ein Drahtgeflecht, ein Stahlband, ein Blech, eine Verkleidung, eine Abschirmung, eine Karosserie oder ein Teil einer Karosserie, ein Teil eines Fahrzeugs, Anhängers, Wohnmobils oder Flugkörpers, eine Abdeckung, ein Gehäuse, eine Lampe, eine Leuchte, ein Ampelelement, ein Möbelstück oder Möbelement, ein Element eines Haushaltsgeräts, ein Gestell, ein Profil, ein Formteil komplizierter Geometrie, ein Leitplanken-, Heizkörper- oder Zaunelement, eine Stoßstange, ein Teil aus oder mit mindestens einem Rohr oder/und einem Profil, ein Fenster-, Tür- oder Fahrradrahmen oder ein Kleinteil wie eine Schraube, Mutter, Flansch, Feder oder ein Brillengestell.

20 28. Verwendung der Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 26 als Nachspüllösung, die auf eine vorhergehende Beschichtung wie z.B. auf eine Konversionsbeschichtung aufgebracht wird, oder/und als Zusammensetzung für den Blankkorrosionsschutz.